

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

P. 8

(11)Publication number : 11-181466 ✓

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C10M169/04
 //(C10M169/04
 C10M107:24
 C10M129:16)
 C10N 30:06
 C10N 40:30

(21)Application number : 09-357363

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1997

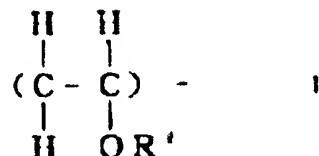
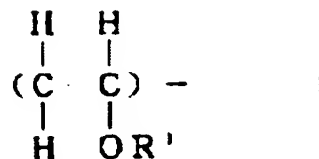
(72)Inventor : TAKEI MASAHIKO
 TAZAKI TOSHINORI
 NAGAGAWA HIROSHI

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having excellent lubricating performances when using a hydrofluorocarbon-based refrigerant and capable of reducing the abrasion of a lubricating part using especially an aluminum material by compounding a base oil comprising a specific polyvinyl ether-based compound with a specified glyceryl ether.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding a base oil comprising a polyvinyl ether-based compound containing a constituent unit represented by formula I [R1 is a 1-3C (ether bond-containing) hydrocarbon group] and a constituent unit represented by formula II [R2 is a 3-20C (ether bond-containing) hydrocarbon group and not same as R1], preferably in (95:5)-(50:50) molar ratio of the constituent unit represented by formula I to the constituent unit represented by formula II with a glyceryl ether compound represented by the formula R3-OCH₂CH(OH)CH₂OH (R3 is a 12-24C alkenyl group) in an amount of 0.1-10 wt.% based on the total amount of the composition.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181466

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 169/04

// (C 1 0 M 169/04

107: 24

129: 16)

C 1 0 N 30: 06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-357363

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 武居 正彦

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(72) 発明者 田崎 稔典

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(72) 発明者 永川 浩

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

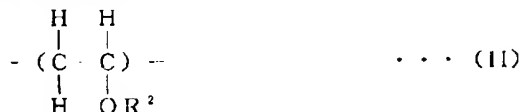
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)



(式中、 R^1 は炭素数1～3の炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (a) と下記一般式 (II)



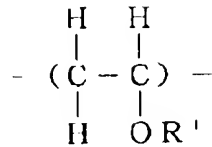
(式中、 R^2 は炭素数3～20の炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (b) とを有するポリビニルエーテル系化合物を含む基油に、下記一般式 (III)

$R^3 - \text{OCH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2 \text{OH} \cdots (III)$

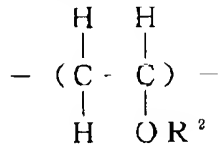
(式中、 R^3 は炭素数12～24のアルケニル基を示す。) で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で0.1～10重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物である。

【特許請求の範囲】

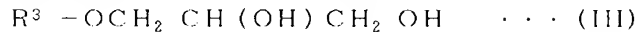
【請求項1】 下記一般式(I)



(式中、R¹ は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される



(式中、R² は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(b)とを有するポリビニルエーテル系化



(式中、R³ は炭素数12～24のアルケニル基を示す。)で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で0.1～10重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項2】 構成単位(a)において、R¹ がメチル基又はエチル基であり、構成単位(b)において、R² が炭素数3～6のアルキル基である請求項1記載の冷凍機油組成物。

【請求項3】 構成単位(a)において、R¹ がエチル基であり、構成単位(b)において、R² がイソブチル基である請求項1又は2に記載の冷凍機油組成物。

【請求項4】 構成単位(a)と構成単位(b)との割合が、モル比で95:5ないし70:30の範囲である請求項1～3のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【請求項5】 ポリビニルエーテル系化合物の数平均分子量が、150～2000である請求項1～4のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【請求項6】 グリセリルエーテル化合物がセラキラルアルコールである請求項1～5のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【化1】



構成単位(a)と下記一般式(II)

【化2】



合物〔ただし、構成単位(a)のR¹と構成単位(b)のR²は同一ではない〕を含む基油に、下記一般式(III)

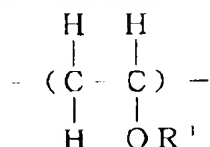
【従来の技術】一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構(膨張弁など)、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。従来、圧縮型冷凍機、特に空調器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン(以下、R22と称する。)やクロロジフルオロメタンとクロロペンタフルオロエタンの重量比48:8:51:2の混合物(以下、R502と称する。)が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、R22やR502は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1,1,1,2-テトラフルオロエタン;ジフルオロメタン;ペンタフルオロエタン;1,1,1-トリフルオロエタン(以下、それぞれR134a, R32, R125, R143aと称する。)に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン、特にR134a, R32, R125, R143aはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイドロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第16巻、第5号、第474ページには、(1)R22の代替としてR134aを空調機器に適用する場合、運転圧力が低く、R22に比べて能力が約40%、効率は約5%低下する、(2)R32はR22に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、微燃性である、(3)R125は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、R143aはR32と同様に可燃性の問題がある。

【0003】圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問題により、実際は前記のハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のR22、R502冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるR32、R143aを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、R125、R134aを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, 166 頁) には、R32/R134a混合物の場合、R32の含有量が56重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、R125やR134aなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを45重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

【0004】一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大きく異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体、液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカーボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。

【0005】R32、R143a、R125及びR134aの沸点は、それぞれ -51.7℃、-47.4℃、-48.5℃及び -26.3℃であり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にR134aを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、R125使用混合冷媒においては、その含有量は20～80重量%、特に40～70重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにR134aなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、R125の含有量が80重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

【0006】これらの点から、これまでのR22冷媒に対する代替としては、R32とR125とR134aとの重量比23:25:52の混合物(以下、R407Cと称する。)、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物(以下、R410Aと称する。)、R32とR125との重量比45:55の混合物(以下、R410Bと称する。)が好ましく、一方、R502冷媒に対する代替としては、R



【0011】(式中、R¹ は炭素数1～3の分子内にエーテル結合有するもしくは有しない炭化水素基を示

125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物(以下、R404Aと称する。)やR125とR143aとの重量比50:50の混合物(以下、R507と称する。)が好ましい。

【0007】このハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール、ポリエステル、ポリオールエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテルなどの基油が検討され使用されている。しかしながら、ハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒に比べ潤滑性能に劣るため、上記の基油に添加して潤滑性を向上させる添加剤の開発が望まれている。従来から冷凍機油に用いられる潤滑性向上剤としては、トリクレジルホスフェート(以下、TCPという)、トリフェニルホスフェート(以下、TPPという)などの中性リン酸エステルが一般的であった。しかし、これらの添加剤は摩擦部分の材料が鉄と鉄の組合せに対しては効果があるが、アルミ材の場合には摩擦を低減させる効果はなかった。したがって、冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩擦を低減できる冷凍機油組成物が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩擦を低減できる冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定のポリビニルエーテル化合物を含む基油に特定のグリセリルエーテル化合物を配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【0010】

【化3】

・・・(1)

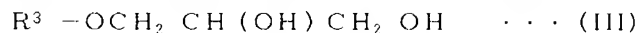
す。)で表される構成単位(a)と下記一般式(II)

【0012】

【化4】



【0013】(式中、 R^2 は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(b)とを有するポリビニル



(式中、 R^3 は炭素数12～24のアルケニル基を示す。)で表されるグリセリルエーテル化合物を、組成物全量基準で0.1～10重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。先ず、本発明の冷凍機油組成物においては、基油として上記一般式(I)で表される構成単位(a)と上記一般式(II)で表される構成単位(b)とを有するポリビニルエーテル系化合物が使用される。上記一般式(I)における R^1 は、炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示すが、この炭化水素とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、2-メトキシエチル基などを挙げることができる。一方、一般式(II)における R^2 は、炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示すが、具体的には*n*-プロピル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基などのアリールアルキル基、さらには2-メトキシエチル基；2-エトキシエチル基；2-メトキシ-1-メチルエチル基；2-メトキシ-2-メチルエチル基；3,6-ジオキサヘプチル基；3,

エーテル系化合物〔ただし、構成単位(a)の R^1 と構成単位(b)の R^2 は同一ではない〕を含む基油に、下記一般式(III)

6,9-トリオキサデシル基；1,4-ジメチル-3,6-ジオキサヘプチル基；1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシル基；2,6-ジオキサ-4-ヘプチル基,2,6,9-トリオキサー-4-デシル基などの分子内にエーテル結合を有するアルキル基などを示す。なお、構成単位(a)、(b)は、それぞれ一種含まれていてもよく、二種以上含まれていてもよいが、構成単位(a)の R^1 と(b)の R^2 は同一ではない。構成単位(a)においては、 R^1 はメチル基又はエチル基が好ましく、特にエチル基が好適である。また、構成単位(b)においては、 R^2 は炭素数3～6のアルキル基が好ましく、特にイソブチル基が好適である。

【0015】さらに、上記構成単位(a)と構成単位(b)との割合は、モル比で95:5ないし50:50の範囲が好ましく、さらに好ましくは95:5ないし70:30の範囲であり、特に95:5ないし80:20の範囲が好適である。本発明においては、このポリビニルエーテル系化合物の動粘度は、40℃において5～200mm²/sの範囲が好ましく、特に5～100mm²/sの範囲が好適である。したがって、平均分子量は、動粘度が上記範囲になるように適宜選択すればよいが、数平均分子量は通常150～2000である。

【0016】本発明の基油に用いられるポリビニルエーテル化合物は、対応するビニルエーテル系モノマーを重合させることにより製造することができる。すなわち、構成単位(a)と(b)を有するポリビニルエーテル系化合物は、一般式(IV)

【0017】

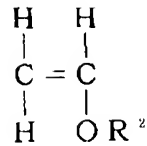
【化5】



【0018】(式中、 R^1 は前記と同じである。)で表されるビニルエーテル系モノマーの一種又は二種以上と一般式(V)

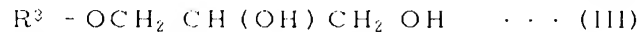
【0019】

【化6】



・・・(V)

【0020】(式中、 R^2 は前記と同じである。)で表されるビニルエーテル系モノマーの一種又は二種以上とを共重合させることにより製造することができる。上記一般式(IV)で表されるビニルエーテルとしては、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル- n -プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテルなどを挙げることができる。また、一般式(V)で表されるビニルエーテル系モノマーとしては、例えばビニル- n -プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル- n -ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル-sec-ブチルエーテル；ビニル-tert-ブチルエーテル；ビニル- n -ペンチルエーテル；ビニル- n -ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチル



で表され、 R^3 は炭素数12～24のアルケニル基であり、具体的には、各種ドデセニル基、各種トリデセニル基、各種テトラデセニル基、各種ペンタデセニル基、各種ヘキサデセニル基、各種ヘプタデセニル基、各種オクタデセニル、各種ノナデセニル基、各種エイコセニル基、各種ヘンエイコセニル基、各種ドコセニル基、各種トリコセニル基、各種テトラコセニル基を挙げることができる。中でも1-オクタデセニル基の場合のセラキラルコールなどが好ましい。上記のグリセリルエーテル化合物は、一種又は二種以上を使用してもよい。

【0022】グリセリルエーテル化合物の配合量は、組成物全量基準で0.1～10重量%である。この配合量が0.1重量%未満では本発明の目的が十分に発揮されず、10重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下し、好ましくない。好ましい配合量は0.1～5.0重量%の範囲であり、更に好ましい配合量は0.1～3.0重量%である。

【0023】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの安定剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油、フッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。

【0024】本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エー

ルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエチルエーテル；ビニル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1,4-ジメチル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2,6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2,6,9-トリオキサ-4-デシルエーテルなどを挙げることができる。これらのビニルモノマーは公知の方法により製造することができる。

【0021】次に、基油に配合されるグリセリルエーテル化合物について説明する。グリセリルエーテル化合物は、下記一般式(III)

テル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン($R134a$)、ジフルオロメタン($R32$)、ペンタフルオロエタン($R125$)及び1,1,1-トリフルオロエタン($R143a$)が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、 $R32$ と $R125$ と $R134a$ との重量比23:25:52の混合物(以下、 $R407C$ と称する。)、重量比25:15:60の混合物、 $R32$ と $R125$ との重量比50:50の混合物(以下、 $R410A$ と称する。)、 $R32$ と $R125$ との重量比45:55の混合物(以下、 $R410B$ と称する。)、 $R125$ と $R143a$ と $R134a$ との重量比44:52:4の混合物(以下、 $R404A$ と称する。)、 $R125$ と $R143a$ との重量比50:50の混合物(以下、 $R507$ と称する。)などが挙げられる。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定するものではない。

〔実施例1、参考例1、比較例1〕基油として、ポリビニルエチルエーテル(a)・ポリイソブチルエーテル(b)ランダム共重合体〔a単位/b単位=9/1、動粘度68mm²/s(40℃)、数平均分子量720〕を使用し、添加剤として、組成物全量基準で1重量%の

セラキルアルコール又はTCPを使用して冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、冷媒密封式ブロックオンリング試験機を用いて、下記の要領で耐摩耗性能を評価した。結果を第1表に示す。

〔評価条件〕

材 料 : アルミニウム (A-4032) / アルミニウム (A-4032) の組合せ

油 温 : 50℃

荷 重 : 50N

滑り速度: 0.6m/sec

実験時間: 20min

雰囲気 : R134a封入 0.5MPa

【0026】

【表1】

第1表

		アルミブロック摩耗 (mm)
実施例1	PVE+セラキルアルコール (1wt%)	0.99
参考例1	PVE (添加剤なし)	1.34
比較例1	PVE+TCP (1wt%)	1.25

【0027】〔実施例2, 参考例2, 比較例2〕基油として、ポリビニルエチルエーテル (a)・ポリイソブチルエーテル (b) ランダム共重合体 [a単位:b単位=9/1, 動粘度68mm²/s (40℃), 数平均分子量720] を使用し、添加剤として、組成物全量基準で1重量%のセラキルアルコール又はTCPを使用して冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、冷媒密封式ブロックオンリング試験機を用いて、下記の要領で耐摩耗性能を評価した。結果を第2表に示す。

〔評価条件〕

材 料 : アルミニウム (A-4032) / 鋳鉄の組合せ (ブロック; アルミニウム リング; 鋳鉄)

油 温 : 50℃

荷 重 : 100N

滑り速度: 0.6m/sec

実験時間: 20min

雰囲気 : R134a封入 0.5MPa

【0028】

【表2】

第2表

		アルミブロック摩耗 (mm)
実施例2	PVE+セラキルアルコール (1wt%)	1.32
参考例2	PVE (添加剤なし)	1.65
比較例2	PVE+TCP (1wt%)	1.55

【0029】〔実施例3, 4, 参考例3, 比較例3〕基油として、ポリビニルエチルエーテル (a)・ポリイソブチルエーテル (b) ランダム共重合体 [a単位/b単位=9/1, 動粘度68mm²/s (40℃), 数平均分子量720] を使用し、添加剤として、組成物全量基準で第3表に記載の量のセラキルアルコール又はTCPを使用して冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、冷媒密封式ブロックオンリング試験機を用いて、下記の要領で耐摩耗性能を評価した。結果を第3表に示す。

〔評価条件〕

材 料 : 鋳鉄/高速度鋼の組合せ (ブロック; 高速度鋼 リング; 鋳鉄)

油 温 : 100℃

荷 重 : 1200N

滑り速度: 0.4m/sec

実験時間: 120min

雰囲気 : R134a封入 0.5MPa

【0030】

【表3】

第3表

		鋳鉄リング摩耗量 (mg)
実施例3	PVE+セラキルアルコール (1wt%)	1.0
実施例4	PVE+セラキルアルコール (3wt%)	0.5
参考例3	PVE (添加剤なし)	1.6
比較例3	PVE+TCP (1wt%)	0.4

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカー

ボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものをを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材を用いる潤滑部分の摩耗を低減できる冷凍機油組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 N 40:30